

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-095943

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

C08F 2/44

C08F292/00

C09C 1/56

---

(21)Application number : 08-251068

(71)Applicant : CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1996

(72)Inventor : CHIBA ATSUSHI  
FUJIMORI MIZUE  
AKAO YUJI  
TAKIZAWA MASANORI

---

## (54) AQUEOUS PIGMENT-CONTAINING RECORDING LIQUID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject recording liquid excellent in dispersibility and long storage stability of a pigment in an aqueous liquid medium and further capable of exhibiting water resistance and weather resistance by using a carbon black treated with a specific surface finishing process as the pigment.

**SOLUTION:** This recording liquid is prepared by using, as a pigment, a surface finished carbon black treated with a surface finishing process consisting of graft polymerization of a vinyl group-containing monomer. As the vinyl group-containing monomer, (meth)acrylic acid, methyl (meth)acrylate, acrylonitrile, etc., is preferably used. Thus, dispersion stability owing to steric hindrance in an aqueous liquid medium and compatibility with a polymer dispersant are improved, and accordingly the resultant recording liquid is expected to be resistant for long storage.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-95943

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

292/00

292/00

C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-251068

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月24日

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 千葉 淳

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 藤森 瑞恵

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 赤尾 祐司

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料系記録液

(57) 【要約】

【課題】 カーボンブラック、水性液媒体等からなる水性顔料系記録液において、顔料の分散安定性、耐水性に優れた水性顔料系記録液を提供すること。

【解決手段】 カーボンブラック、水性液媒体から構成される水性顔料系記録液において、前記カーボンブラックの表面にビニル基を有するモノマーをグラフト重合させた表面処理カーボンブラックを用いることを特徴とする水性顔料系記録液。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料としてカーボンブラックを用いた水性顔料系記録液において、前記カーボンブラックが、表面にビニル基を有するモノマーをグラフト重合させた表面処理カーボンブラックであることを特徴とした水性顔料系記録液。

【請求項2】 前記ビニル基を有するモノマーが、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンの中のいずれか一種もしくは二種以上である請求項1記載の水性顔料系記録液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録液に関するもので、特にインクジェット記録に使用される記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。このようなインクジェット記録は、記録液を加熱あるいは加圧といった方法により小液滴として吐出させ、それを紙等の被記録材に付着させて記録を行うものである。

【0003】記録液の色材としては、これまで、染料が使用されていた。しかし記録物の耐水・耐候性の面から考えると、染料よりも顔料を用いる方が有利である。また、液媒体としては、普通紙上への滲みの面から考えると、非水性液媒体よりも水性液媒体を用いる方が有利である。

【0004】そこで、記録液の色材に顔料を用い、この顔料を水性液媒体に分散して記録液を作製する試みが成された（特公平1-15542等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、顔料を水性液媒体中に分散した記録液は不均一系であるため長期保存下での顔料の凝集が問題となり、目詰まり等の問題を発生する。

【0006】そこで、本発明の目的は水性液媒体中での顔料の分散性、その後の長期保存安定性に優れ、さらには耐水性、耐候性にも優れた記録液を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明の水性顔料系記録液は、顔料としてカーボンブラックを用いる水性顔料系記録液において、前記カーボンブラックが、表面にビニル基を有するモノマーをグラフト重合させた表面処理カーボンブラックであることを特徴としたものである。

【0008】また、もう一つの本発明の水性顔料系記録液は、前記ビニル基を有するモノマーとして、メタクリ

2

ル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンのうちのいずれか一種もしくは二種以上を用いたものである。

【0009】本発明に使用するビニル基を有するモノマーには、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等のビニルモノマーが挙げられる。

10 【0010】また、これらのビニルモノマーは単独で用いても良いが、二種以上を同時に使用することもできる。

【0011】本発明の水性顔料系記録液は、少なくとも表面処理カーボンブラック、水性液媒体からなるものであるが、必要に応じて各種添加剤等を加えても良い。これらの各種添加剤は、水性顔料系記録液に、必要に応じて適宜添加するもので、そのような添加剤としては例えば、分散剤、pH調整剤、表面張力調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、防かび剤等が挙げられる。

20 【0012】以上に述べたような組み合わせで水性顔料系記録液を作製することにより、分散性、保存安定性、および耐水性、耐候性に優れた記録物を与える水性顔料系記録液を得ることができる。

【0013】（作用）顔料の分散性が悪いと、顔料粒子が記録液中で凝集、沈降してしまう。また、初期の分散性が良好でも、時間経過により、短時間で分散性が低下し、顔料粒子が凝集してしまうものは保存安定性が悪い。

30 【0014】記録液の保存安定性を向上させるには、顔料の水性液媒体中での分散安定性を向上させる必要がある。そこで、高分子分散剤を吸着させ、グラフトポリマー立体障害を利用したり、高分子分散剤との相溶性を向上させ、水性液媒体中での顔料の分散を安定化させる方法がある。

【0015】本発明では顔料表面に高分子化合物をグラフト重合させる事により、水性液媒体中での立体障害による分散安定性、高分子分散剤との相溶性が向上し、長期保存に耐えうる記録液を得ることができる。

【0016】

40 【発明の実施の形態】前述したように本発明の水性顔料系記録液は、顔料としてカーボンブラックを用いる水性顔料系記録液において、前記カーボンブラックが、表面にビニル基を有するモノマーをグラフト重合させた表面処理カーボンブラックであることを特徴としたものである。

50 【0017】さらに、前記ビニル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等のビニルモノマーの中のいずれか一種もしくは二種以上を用いた

(3)

3

ものである。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳しく説明する。しかし、下記各実施例が、本発明を限定するものではない。

【0019】（実施例1）下記配合物を室温で12時間＊

カーボンブラック	40重量%
ビニルトリメトキシシラン	1重量%
純水	59重量%

【0021】得られたビニルシランカップリング剤処理カーボンブラックを用い、下記各成分を下記配合比で混合し、70℃で3時間攪拌した。粉末をろ過した後に＋※

ビニルシランカップリング剤処理カーボンブラック	20重量%
アゾビスイソブチロニトリル	1重量%
純水	69重量%
メタクリル酸	10重量%

【0023】得られた表面処理カーボンブラックを用い、下記配合比で超音波処理を行いながらホモジナイザーを用いて1時間予備分散した後に油圧式超高压ホモジ★

表面処理カーボンブラック	1重量%
純水	84重量%
グリセリン	5重量%
ポリエチレングリコール	10重量%

【0025】（実施例2）実施例1で得られた表面処理カーボンブラックを用い、下記配合比で超音波処理を行いながらホモジナイザーを用いて1時間予備分散した後に油圧式超高压ホモジナイザーを用い記録液を作製し ☆

表面処理カーボンブラック	1重量%
純水	83.87重量%
スチレンーメタクリル酸ーメチルメタクリレート共重合体 (20/35/45)；分子量約4万	0.1重量%
グリセリン	5重量%
ポリエチレングリコール	10重量%
トリエチルアミン	0.03重量%

【0027】（比較例1）下記配合比で超音波処理を行いながらホモジナイザーを用いて1時間予備分散した後に油圧式超高压ホモジナイザーを用い記録液を作製し ◆

カーボンブラック	1重量%
純水	84重量%
グリセリン	5重量%
ポリエチレングリコール	10重量%

【0029】（比較例2）下記配合比で超音波処理を行いながらホモジナイザーを用いて1時間予備分散した後に油圧式超高压ホモジナイザーを用い記録液を作製し ＊

カーボンブラック	1重量%
純水	83.87重量%
スチレンーメタクリル酸ーメチルメタクリレート共重合体 (20/35/45)；分子量約4万	0.1重量%
グリセリン	5重量%
ポリエチレングリコール	10重量%

4

＊攪拌した後に遠心分離機で1000rpm×30分処理し、上澄みを除去了後、110℃で十分乾燥させ、ビニルシランカップリング剤処理カーボンブラックを得た。

【0020】

10※分乾燥させ、表面処理カーボンブラックを得た。

【0022】

★ナイザーを用い記録液を作製した。

【0024】

☆た。下記(20/35/45)は共重合体中の各単量体の重量比を表す。

【0026】

◆た。

【0028】

＊た。下記(20/35/45)は共重合体中の各単量体の重量比を表す。

【0030】

(4)

5  
トリエチルアミン

【0031】以上得られた記録液を以下に示す評価方法で評価を行った。

【0032】分散安定性

記録液を室温にて1週間放置した後に顔料の沈降の有無を調べた。その結果により、下記のように評価した。

【0033】

沈降無し ○

沈降あり ×

【0034】上記、実施例1、2および比較例1、2で作成した記録液において評価を行った結果を下記表1に示した。各実施例の記録液は良好な分散安定性を示した。一方、各比較例の記録液は共に分散安定性が劣っていた。以上、実施例と比較例の結果より、本発明の記録液は顔料分散安定性に優れる事がわかる。

【0035】

【表1】

実施例 1	○
実施例 2	○
比較例 1	×
比較例 2	×

6  
0.03重量%

【0036】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の水性顔料系記録液は顔料分散能が高く、保存安定性に優れる事がわかる。

【0037】よって本発明により、色材に顔料を用いることにより耐水性・耐候性に優れ、水性液媒体を用いることにより滲みの少ない、水に濡れても記録物の汚れにくい、分散安定性の優れた水性顔料系記録液を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 滝沢 真紀

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ  
チズン時計株式会社技術研究所内